

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261758

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C08F290/06

C08F 2/44

C08F 2/46

C08F 2/50

C08F299/02

C08L 55/00

C08L101/00

Large

(21)Application number : 2000-075059

(71)Applicant : KAWAMURA INST OF CHEM
RES

(22)Date of filing : 17.03.2000

(72)Inventor : MURATA KAZUTAKA
ANAZAWA TAKANORI

(54) RESIN COMPOSITE HAVING COCONTINUOUS STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composite usable as a protective film, a protective membrane, various coating materials, an encapsulant, etc., in various fields, excellent in mechanical characteristics such as breaking strength, breaking elongation, modulus of elasticity and impact and abrasion resistances and having optical transparency and to provide a method for producing the resin composite.

SOLUTION: This resin composite has a cocontinuous structure comprising (a) a cross-linked polymer which is a cured product of an epoxy (meth)acrylate having 2-6 (meth)acryloyl groups in one molecule and (b) a thermoplastic resin selected from the group consisting of a polyester-based polymer, a phenoxy resin, a vinyl acetal-based polymer, a polyvinyl chloride-based polymer, a vinyl acetate-based polymer, a styrene-based polymer, a urethane-based polymer, an uncross-linked rubber and a cellulosic derivative. The resin composite is improved in the mechanical characteristic as compared with those of a polymer comprising an active energy ray cross-linked polymerizable compound and some thereof is optically transparent. Furthermore, the resin composite is excellent in the mechanical characteristics as compared with those of a resin composite exhibiting one glass transition temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-261758
(P2001-261758A)

(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	4 J 0 0 2
2/44		2/44	C 4 J 0 1 1
2/46		2/46	4 J 0 2 7
2/50		2/50	
299/02		299/02	
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 26 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2000-75059(P2000-75059)	(71)出願人	000173751 財団法人川村理化学研究所 千葉県佐倉市坂戸631番地
(22)出願日	平成12年3月17日(2000.3.17)	(72)発明者	村田 一高 千葉県千葉市若松町975-10-4-101
		(72)発明者	穴澤 孝典 千葉県佐倉市大崎台4-35-4
		(74)代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 共連続構造を有する樹脂複合体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】

【解決手段】 (a)一分子中に2～6個の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート硬化物である架橋重合体と、(b)ポリエステル系重合体、フェノキシ樹脂、ビニルアセタール系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、酢酸ビニル系重合体、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム、及びセルロース誘導体からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂、とからなる共連続構造を有する樹脂複合体。

【効果】 活性エネルギー線架橋重合性化合物からなる重合体と比較して、力学特性を改良されたものであり、しかも、光学的に透明なものもある、さらに、1つのガラス転移温度を示す樹脂複合体と比較して、力学的特性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 活性エネルギー線架橋重合性化合物の硬化物である架橋重合体と、(b) 熱可塑性樹脂、とからなる共連続構造を有する樹脂複合体であって、

(1) 活性エネルギー線架橋重合性化合物が、一分子中に2～6個の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートであり、

(2) 熱可塑性樹脂が、ポリエステル系重合体、フェノキシ樹脂、ビニルアセタール系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、酢酸ビニル系重合体、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム、及びセルロース誘導体からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂であることを特徴とする樹脂複合体。

【請求項2】 共連続構造を有する樹脂複合体が、0.02～0.1 μm の範囲にある大きさの網目状構造の熱可塑性樹脂相を有するものである請求項1記載の樹脂複合体。

【請求項3】 共連続構造を有する樹脂複合体が、2つのガラス転移温度(T_g)を有するものである請求項1又は2記載の樹脂複合体。

【請求項4】 エポキシ(メタ)アクリレートが、ヒドロキシアクリロキシプロピルジ(メタ)アクリレートである請求項1～3のいずれか1項記載の樹脂複合体。

【請求項5】 エポキシ(メタ)アクリレートが、アルキルジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートであり、熱可塑性樹脂が、スチレン系重合体、フェノキシ樹脂、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム、及びセルロース誘導体なる群から選ばれる1以上の熱可塑性樹脂である請求項1～3のいずれか1項記載の樹脂複合体。

【請求項6】 エポキシ(メタ)アクリレートが、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート又は(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートであり、熱可塑性樹脂が、ポリエステル系重合体、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、フェノキシ樹脂、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム、及びセルロース誘導体なる群から選ばれる1以上の熱可塑性樹脂である請求項1～3のいずれか1項記載の樹脂複合体。

【請求項7】 エポキシ(メタ)アクリレートが、グリセリンジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートであり、熱可塑性樹脂が、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、ウレタン系重合体、及び未架橋ゴムなる群から選ばれる1以上の熱可塑性樹脂である請求項1～3のいずれか1項記載の樹脂複合体。

【請求項8】 エポキシ(メタ)アクリレートが、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートであり、熱可塑性樹脂が、ポリエステル系重合体、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、塩素

含有重合体、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、及び未架橋ゴムなる群から選ばれる1以上の熱可塑性樹脂である請求項1～3のいずれか1項記載の樹脂複合体。

【請求項9】 エポキシ(メタ)アクリレートが、レゾルシノールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートである請求項1～3のいずれか1項記載の樹脂複合体。

【請求項10】 エポキシ(メタ)アクリレートが、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、及びヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレートである請求項1～3のいずれか1項記載の樹脂複合体。

【請求項11】 エポキシ(メタ)アクリレートが、アルキルジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレートであり、熱可塑性樹脂が、塩素含有重合体、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム、及びセルロース誘導体なる群から選ばれる1以上の熱可塑性樹脂である請求項1～3のいずれか1項記載の樹脂複合体。

【請求項12】 (1) 一分子中に2～6個の(メタ)アクリロイル基を有する活性エネルギー線硬化性エポキシ(メタ)アクリレート、及び(2)ポリエステル系重合体、フェノキシ樹脂、ビニルアセタール系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、酢酸ビニル系重合体、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム、及びセルロース誘導体からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂、からなる均一混合液を賦形した後、活性エネルギー線を照射して均一混合液の賦形物を硬化させ、相分離を誘発させるとともに、共連続構造を固定化することを特徴とする請求項1記載の樹脂複合体の製造方法。

【請求項13】 (1) 活性エネルギー線硬化性エポキシ(メタ)アクリレート、(2) 熱可塑性樹脂及び(3) これらを溶解する溶剤とからなる均質な混合溶液を賦形した後、溶剤を乾燥除去して均一混合液の賦形物と成し、しかる後に活性エネルギー線を照射することを特徴とする請求項12記載の樹脂複合体の製造方法。

【請求項14】 均一混合液が光重合開始剤を含有し、活性エネルギー線が紫外線である請求項12又は13記載の樹脂複合体の製造方法。

【請求項15】 活性エネルギー線照射温度が50～200℃である、請求項12、13又は14記載の樹脂複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保護フィルム、保護膜、各種コーティング材、封止材などとして各種分野で使用される樹脂複合体であって、破断強度、破断伸び、弾性率、耐衝撃性、耐摩耗性などの力学特性に優れると共に光学的透明性を有する樹脂複合体及びその製造方法に関し、更に詳しくは、熱可塑性樹脂と架橋重合体

から成る、共連続ミクロ相分離構造を有する樹脂複合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】活性エネルギー線硬化型組成物は、極めて短時間で硬化し、作業効率がよく、溶剤の揮発による環境汚染がないので、塗料、封止剤などに広く利用されている。しかしながら、該組成物からなる硬化物は、軟質系で、表面硬度、耐熱性及び強度が不十分なものであるか、或いは、硬質系で、堅くて脆いために、クラックが発生し易いものであるか、のどちらかの範疇に属し、同程度の剛性を有する熱可塑性樹脂に比べて強靱性に劣っていた。このような欠点を改良するために、活性エネルギー線硬化型組成物を熱可塑性樹脂との樹脂複合体とすることにより、活性エネルギー線硬化型組成物を改良する試みがなされている。

【0003】例えば、特開平11-80556号公報には、ビスフェノール型（メタ）アクリレートとアクリル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂によって改良する方法が開示されている。また、特開平7-33991号公報には、感光性組成物の硬化物と熱可塑性樹脂とからなり、この両者が擬似的均一相溶構造を形成して成る樹脂複合体及びその製造方法が開示されている。特開平7-102175号公報には、感光性組成物と熱可塑性樹脂とを溶剤に溶解し、冷却・相分離させた後に光照射して感光性組成物を硬化させることからなる樹脂複合体の製造方法、及びそれにより得られる共連続又は球状ドメイン構造を有する樹脂複合体が開示されている。

【0004】また、1998年財団法人川村理化学研究所報告には、エチレンオキシド変性ビスフェノール型アクリレートをポリカーボネートによって改良する方法及びエチレンオキシド変性ビスフェノール型アクリレートとポリサルホンとからなり、この両者が共連続構造を形成して成る樹脂複合体及びその製造方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平11-80556号公報に記載の方法では、樹脂の親和性を向上させるために、N、N-ジメチルアクリルアミドなどのアミド系の重合性化合物の併用が必須であるため、雰囲気湿度により樹脂の水分吸収率が変化し、特性が大きく変化するという問題があった。

【0006】また、上記特開平7-33991号公報に記載の樹脂複合体は、疑似相溶系であるため、力学的特性の向上の程度は、せいぜい感光性樹脂の硬化物と熱可塑性樹脂との両者の特性の、組成の重み付き相加平均の程度であり、構成素材の特性を十分に生かしたものとは言えなかった。更に、当該公報に記載の樹脂複合体は、塗料として重要な特性である表面硬度が低下しがちであるなどの問題もあった。

【0007】さらに、上記特開平7-102175号公

報に記載の方法は、熱可塑性樹脂として、一般的に感光性組成物との親和性に乏しいポリスルホン系樹脂を使用するために、感光性組成物が、ポリスルホンとの親和性が良い、部分アクリル化エポキシ系樹脂に限られるという問題があった。また、その他の樹脂を用いる場合、熱可塑性樹脂と感光性組成物とを均一な混合状態とするために、有機溶媒を添加して均一混合溶液とし、該均一混合溶液の賦形物を急速に冷却したり、或いは溶媒を揮発させる方法でミクロ相分離を発生させ、その状態で光照射して急速に感光性樹脂を硬化させて該相分離構造を固定する方法を採っている。このため、僅かな製造条件の違いによって特性が大きく低下しがちであり、製造安定性や製品の均一性に欠ける上、得られる樹脂複合体もボイドが発生するなどの原因で特性向上の程度も十分なものではなかった。更に、相溶性の関係から、部分アクリル化エポキシ樹脂に限られるために、十分な強度を発現させるためには、未架橋部分の反応を促進するために高温での熱処理が必要となり、その際に相分離が進行し界面の密着性などが低下して、特性が低下するという問題があった。

【0008】さらにまた、1998年財団法人川村理化学研究所報告に記載のエチレンオキシド変性ビスフェノール型アクリレートとポリカーボネートとから成る樹脂組成物は、共連続構造を示していないものであって、力学的特性の向上の程度は、せいぜい紫外線硬化樹脂の硬化物とポリカーボネートとの両者の特性の、組成の重み付き相加平均の程度であり、構成素材の特性が十分に生かされたものとは言えなかった。また、1998年財団法人川村理化学研究所報告に記載のエチレンオキシド変性ビスフェノール型アクリレートとポリサルホンとからなる樹脂複合体は、本発明と同様の共連続構造を有するものではある。しかしながら、ポリサルホンはアクリレート類との相溶性が悪く、同報告書に記載の方法は、エチレンオキシド変性ビスフェノール型アクリレートとポリサルホンとの組み合わせに限り適用可能な極めて限定された方法であった。例えば、エチレンオキシド変性ビスフェノール型アクリレートと極めて似かよった構造を持つプロピレンオキシド変性のビスフェノール型アクリレートですら、相溶性が悪いために、共連続構造を有する複合体は得られない。むしろ、本発明のほぼ100%アクリル化させているエポキシ（メタ）アクリレート類との相溶性も悪く共連続構造を有する複合体は得られない。つまり、ポリサルホンによって物性を改良できるエネルギー線硬化性樹脂は、部分アクリル化エポキシ樹脂又はエチレンオキシド変性ビスフェノール型アクリレートに限られていた。

【0009】本発明が解決しようとする課題は、1つのガラス転移温度を示す樹脂複合体に比べて力学的特性に優れた活性エネルギー線架橋重合体の樹脂複合体、望ましくは、光学的に透明な樹脂複合体を提供することにあ

る。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題を解決するため鋭意検討した結果、活性エネルギー線架橋重合性化合物と熱可塑性樹脂との特定の組み合わせによる均一な混合液を任意の形状に賦形し、活性エネルギー線を照射することによって硬化させると同時に相分離を生じせしめることにより、力学的特性の向上した樹脂複合体を安定して製造できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は上記課題を解決するために、(I)(a) 活性エネルギー線架橋重合性化合物の硬化物である架橋重合体と、(b) 熱可塑性樹脂、とからなる共連続構造を有する樹脂複合体であって、(1) 活性エネルギー線架橋重合性化合物が、一分子中に2～6個の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートであり、(2) 熱可塑性樹脂が、ポリエステル系重合体、フェノキシ樹脂、ビニルアセタール系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、酢酸ビニル系重合体、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム、及びセルロース誘導体からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂である樹脂複合体を提供する。

【0012】また、本発明は上記課題を解決するために、(II) 共連続構造を有する樹脂複合体が、0.02～0.1 μm の範囲にある大きさの網目状構造の熱可塑性樹脂相を有するものである上記(I)項記載の樹脂複合体を提供する。

【0013】また、本発明は上記課題を解決するために、(III) 共連続構造を有する樹脂複合体が、2つのガラス転移温度(T_g)を有するものである上記(I)又は(II)項記載の樹脂複合体を提供する。

【0014】また、本発明は上記課題を解決するために、(IV) エポキシ(メタ)アクリレートが、ヒドロキシアクリロキシプロピルジ(メタ)アクリレートである上記(I)～(III)項のいずれか1項に記載の樹脂複合体を提供する。

【0015】また、本発明は上記課題を解決するために、(V) エポキシ(メタ)アクリレートが、アルキルジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートであり、熱可塑性樹脂が、スチレン系重合体、フェノキシ樹脂、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム、及びセルロース誘導体なる群から選ばれる1以上の熱可塑性樹脂である上記(I)～(III)項のいずれか1項に記載の樹脂複合体を提供する。

【0016】また、本発明は上記課題を解決するために、(VI) エポキシ(メタ)アクリレートが、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート又は(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートであり、熱可塑性

樹脂が、ポリエステル系重合体、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、フェノキシ樹脂、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム、及びセルロース誘導体なる群から選ばれる1以上の熱可塑性樹脂である上記(I)～(III)項のいずれか1項に記載の樹脂複合体を提供する。

【0017】また、本発明は上記課題を解決するために、(VII) エポキシ(メタ)アクリレートが、グリセリンジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートであり、熱可塑性樹脂が、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、ウレタン系重合体、及び未架橋ゴムなる群から選ばれる1以上の熱可塑性樹脂である上記(I)～(III)項のいずれか1項に記載の樹脂複合体を提供する。

【0018】また、本発明は上記課題を解決するために、(VIII) エポキシ(メタ)アクリレートが、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートであり、熱可塑性樹脂が、ポリエステル系重合体、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、塩素含有重合体、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、及び未架橋ゴムなる群から選ばれる1以上の熱可塑性樹脂である上記(I)～(III)項のいずれか1項に記載の樹脂複合体を提供する。

【0019】また、本発明は上記課題を解決するために、(IX) エポキシ(メタ)アクリレートが、レゾルシンジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートである上記(I)～(III)項のいずれか1項に記載の樹脂複合体を提供する。

【0020】また、本発明は上記課題を解決するために、(X) エポキシ(メタ)アクリレートが、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、及びヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレートである上記(I)～(III)項のいずれか1項に記載の樹脂複合体を提供する。

【0021】また、本発明は上記課題を解決するために、(XI) エポキシ(メタ)アクリレートが、アルキルジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレートであり、熱可塑性樹脂が、塩素含有重合体、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム、及びセルロース誘導体なる群から選ばれる1以上の熱可塑性樹脂である上記(I)～(III)項のいずれか1項に記載の樹脂複合体を提供する。

【0022】さらに、本発明は上記課題を解決するために、(XII) (1) 一分子中に2～6個の(メタ)アクリロイル基を有する活性エネルギー線硬化性エポキシ(メタ)アクリレート、及び (2) ポリエステル系重合体、フェノキシ樹脂、ビニルアセタール系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、酢酸ビニル系重合体、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム、及びセルロース誘導体からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂からなる均一

混合液を賦形した後、活性エネルギー線を照射して均一混合液の賦形物を硬化させ、相分離を誘発させるとともに、共連続構造を固定化することを特徴とする上記

(1)項に記載の樹脂複合体の製造方法を提供する。

【0023】また、本発明は上記課題を解決するために、(XIII)(1) 活性エネルギー線硬化性エポキシ(メタ)アクリレート、(2) 熱可塑性樹脂及び(3)これらを溶解する溶剤とからなる均質な混合溶液を賦形した後、溶剤を乾燥除去して均一混合液の賦形物と成し、しかる後に活性エネルギー線を照射することを特徴とする上記(XII)項に記載の樹脂複合体の製造方法を提供する。

【0024】また、本発明は上記課題を解決するために、(XIV) 均一混合液が光重合開始剤を含有し、活性エネルギー線が紫外線である上記(XII)又は(XIII)項に記載の樹脂複合体の製造方法を提供する。

【0025】また、本発明は上記課題を解決するために、(XV) 活性エネルギー線照射温度が50～200℃である上記(XII)、(XIII)又は(XIV)項に記載の樹脂複合体の製造方法を提供する。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂複合体は、熱可塑性樹脂と、活性エネルギー線架橋重合性化合物の硬化物である架橋重合体(以下、「活性エネルギー線架橋重合性化合物の硬化物である架橋重合体」を「活性エネルギー線架橋重合体」と称する場合がある)で構成される樹脂複合体である。本発明の樹脂複合体は、相対的に熱可塑性樹脂濃度の高い相(以下、熱可塑性樹脂相と称する)と、相対的に活性エネルギー線架橋重合体濃度の高い相(以下、架橋重合体相と称する)にミクロ相分離した樹脂複合体であり、それぞれの相が3次元的に連続している相分離構造、即ち、共連続構造を採っている。透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した本発明の樹脂複合体の任意の方向の断面には、網目状に連続した熱可塑性樹脂相を観察することができる。この網目は、部分的に途切れた箇所を有していてもよい。一方、透過型電子顕微鏡による断面観察では、架橋重合体相は、熱可塑性相によって囲まれている独立した細胞状に観察される場合がある。しかしながら、本発明の樹脂複合体を、熱可塑性樹脂を溶解する溶剤に浸漬しても、架橋重合体相は、粉末に分解することはない。また、熱可塑性樹脂を溶解させる溶剤で洗浄した樹脂複合体断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると、粒子が互いに接続した構造を観察することができる。

【0027】これらのことから、本発明の樹脂複合体は、架橋重合体相で構成された微小な球形に近い細胞が、3次元網目状の連続相である熱可塑性樹脂相によってほとんど包まれているが完全には包まれておらず、細胞同士が互いに接続している構造を採っていると考えられる。

【0028】樹脂複合体中における熱可塑性樹脂相の網

目寸法は、0.01～10 μ mの範囲が好ましく、0.02～5 μ mの範囲が特に好ましい。熱可塑性樹脂相の網目寸法が0.01 μ m未満であると、力学特性の向上の程度が不十分となりがちであり、熱可塑性樹脂相の網目寸法が10 μ mを超えると、力学特性の向上の程度が不十分となるか、かえって低下しがちであるので、好ましくない。光学的に透明で、かつ、十分な力学特性を有する樹脂複合体を得るためには、樹脂複合体中における熱可塑性樹脂相の網目寸法は、0.02～0.1 μ mの範囲にあることが好ましい。熱可塑性樹脂相の網目寸法は、透過型電子顕微鏡にて測定することができる。網目寸法は、電子顕微鏡像における、網目で囲まれている相の中心間距離の平均値として求めることができる。

【0029】本発明の樹脂複合体は、樹脂複合体を構成する架橋重合体のガラス転移温度 T_gC と樹脂複合体を構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_gL との間に、2つのガラス転移温度 T_g1 及び T_g2 (但し、 $T_g1 < T_g2$ とする)を有することが好ましい。2つのガラス転移温度を有することで、本樹脂複合体を構成する架橋重合体と熱可塑性樹脂の特性の、組成の重み付き相加平均以上の特性を示すことができる。このとき、 $T_gC < T_gL$ であっても良いし、 $T_gC > T_gL$ であってもよい。但し、 $T_gC < T_gL$ の場合には、 $T_g1 \leq T_gC$ となる場合がある。また、 $T_gC = T_gL$ ($T_gC = T_gL$ を含む)の場合には、2つのガラス転移温度は縮退し、本発明になる樹脂複合体であっても、 T_g が2つ存在することは判別できない。また、樹脂組成比に大きな差がある非対称組成の場合や、熱可塑性樹脂が結晶性樹脂である場合にも2つのガラス転移温度の存在が判別できなくなる場合がある。

【0030】ガラス転移温度(T_g)は、任意の測定方法、例えば、動的粘弾性、示差熱量分析(DSC)などで測定することができるが、高感度であることから動的粘弾性測定によることが好ましい。動的粘弾性の測定周波数や昇温速度は、試料の特性に合わせて任意に設定することができる。動的粘弾性測定による T_g は、 $\tan \delta$ (=損失弾性率/貯蔵弾性率)の温度依存性のグラフにおけるピークとして与えられる。

【0031】一般に、架橋重合体のガラス転移温度 T_gC と熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_gL との間に T_g が1つ存在する場合には、この樹脂複合体は、(疑似)相溶状態であることを示しており、力学特性は、一般的に、それを構成する重合体の特性の、組成の重み付き相加平均を示す。また、構成する重合体が、光学的に透明である場合には、樹脂複合体も、通常、透明となる。

【0032】 T_gC と T_gL との間に、もしくはこれらの T_g とそれぞれ一致して、2つの T_g を有する場合には、樹脂複合体を構成する重合体が相分離していることを示しており、この樹脂複合体の力学特性は、一般的には、(疑似)相溶系に比べてより高くなる場合もあり、

より低い場合もあり、相分離の形状によって大きく変わることが知られている。また、光学的には、通常、不透明である。

【0033】本発明の樹脂複合体の場合、(疑似)相溶状態の樹脂複合体の力学特性を上回る特性を得ることが可能である。また、透明性についても、本発明の樹脂複合体は、相分離していながら、光学的に透明な成形物とすることができる。透明な成形物の場合、可視光域の平行光透過率が70%以上であることが好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。

【0034】本発明の樹脂複合体は、任意の形状の成形物に成形することができる。本発明の樹脂複合体からなる成形物が取りうる形状としては、例えば、塗膜、フィルム(シート、リボンなどを含む)、薄膜、繊維、注型物、含浸物、その他複雑な形状でありうる。しかし、架橋重合体として活性エネルギー線架橋重合体を使用する場合、活性エネルギー線が到達する厚みである必要があり、厚みは5mm未満であることが好ましく、厚みは薄く、一定であることが好ましい。従って、用途にもよるが、厚みが好ましくは300μm以下、さらに好ましくは200μm以下のフィルム状又は塗膜状であることが好ましい。また、特に高い透明度を必要とする場合には、膜厚10μm以下のフィルム状又は塗膜状が好ましい。

【0035】本発明の樹脂複合体を構成する架橋重合体は、活性エネルギー線架橋重合性化合物、即ち、活性エネルギー線により硬化して架橋重合体となる化合物を活性エネルギー線照射により硬化させた架橋重合体である。

【0036】本発明で使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物は、1分子中に2~6個の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートである。エポキシ(メタ)アクリレートとは、とは、1官能以上のエポキシドと(メタ)アクリル酸を反応させて得られる(メタ)アクリレートの総称である。

【0037】エポキシ(メタ)アクリレートの原料となるエポキシドとしては、例えば、(メチル)エピクロヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールS、水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロヒドリン変性水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペートの如き

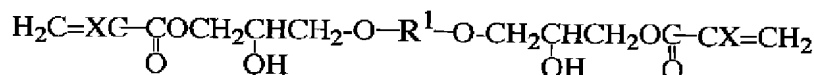
脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート、の如きヘテロ環含有のエポキシ樹脂等の脂環式エポキシド；(メチル)エピクロヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のエポキシ化物；2,2',6,6'-テトラメチルビフェノールのエポキシ化物、フェニルグリシジルエーテルの如き芳香族エポキシド；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類の(ポリ)グリシジルエーテル；グリコール類のアルキレンオキシド変性物の(ポリ)グリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールの如き脂肪族多価アルコールの(ポリ)グリシジルエーテル；脂肪族多価アルコールのアルキレンオキシド変性物の(ポリ)グリシジルエーテル、等のアルキレン型エポキシド；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸、エイコサジエンジカルボン酸、などの飽和あるいは不飽和多価カルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールのグリシジルエーテル；グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレートの共重合体；、エポキシ化高級脂肪酸、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンの如き脂肪族エポキシ樹脂、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0038】本発明に好ましく用いられる、一分子中に2個の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートとして、2-ヒドロキシ-3-アクリロキシプロピルジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0039】一分子中に2個の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、一般式(1)

【0040】

【化1】



【0041】(式中、Xは水素原子又はメチル基を表わし、R¹は置換基を有していてもよいアルキレン基を表わす。)

【0042】で表わされる化合物が挙げられる。

【0043】上記一般式(1)において、R¹は一般式-(CH₂)_i-(式中、iは正の整数を表わす。)で表

わされるアルキレン基が好ましく、iは好ましくは1～18、さらに好ましくは2～10である。

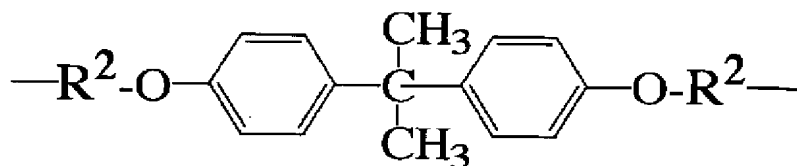
【0044】また、 R^1 は、一般式 $-(C_2H_4O)_jC_2H_4-$ (式中、jは正の整数) で表わされるポリオキシアルキレン基であることが好ましく、jは好ましくは1～11であり、さらに好ましくは1～9である。

【0045】また、 R^1 は、繰返し数1～12、好ましくは1～11のポリ(1-メチルエチレン)又はポリ(2-ヒドロキシプロピレン)であることが好ましい。

【0046】また、 R^1 は、式

【0047】

【化2】



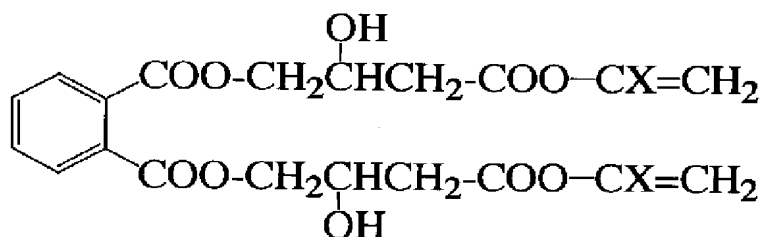
【0048】(式中、 R^2 は、単結合又は1-メチルエチレンを表わす。) で表わされる2価の基であることが好ましい。

【0049】一分子中に2個の(メタ)アクリロイル基

を有するエポキシ(メタ)アクリレートの中でも、一般式(3)

【0050】

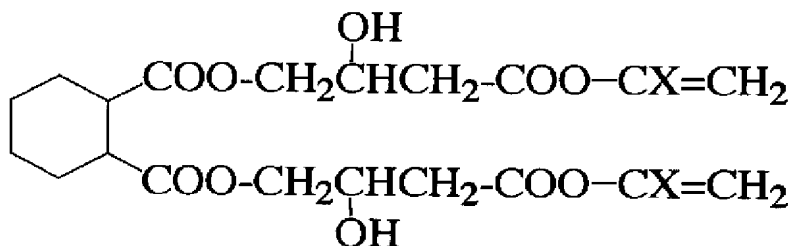
【化3】



【0051】(式中、Xは水素原子又はメチル基を表わす。) で表わされる化合物、及び一般式(4)

【0052】

【化4】



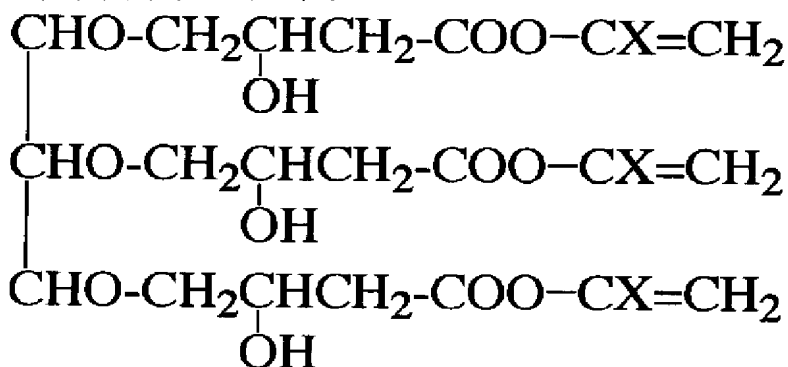
【0053】(式中、Xは水素原子又はメチル基を表わす。) で表わされる化合物が好ましい。

も、一般式(5)

【0055】

【化5】

【0054】また、一分子中に3個の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートの中で



【0056】(式中、Xは水素原子又はメチル基を表わす。) で表わされる化合物が好ましい。

【0057】活性エネルギー線架橋重合性化合物は、こ

れらのエポキシ(メタ)アクリレート同士、及び/又はこれらと共重合可能な他の種の活性エネルギー線架橋重合性化合物、例えば、他の種の(メタ)アクリレート、

と混合して使用することができる。また、樹脂複合体の特性を制御するために、活性エネルギー線架橋重合体は、活性エネルギー線架橋重合性化合物と、単独では架橋重合体を与えない単官能の活性エネルギー線重合性化合物との共重合体とすることも可能である。

【0058】単官能の活性エネルギー線重合性化合物として使用することができる単官能(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、メチルメタクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジアルキル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、エチレンオキサイド変性フタル酸アクリレート、 ω -アルコキシカプロラクトンモノアクリレート、2-アクリロイルオキシプロピルハイドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリル酸ダイマー、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロハイドロジェンフタレート、フッ素置換アルキル(メタ)アクリレート、塩素置換アルキル(メタ)アクリレート、シラノ基を有する(メタ)アクリレート、などが挙げられる。

【0059】単官能の活性エネルギー線重合性化合物として使用できる単官能マレイミド系単量体としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、の如きN-アルキルマレイミド；N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-脂環族マレイミド；N-ベンジルマレイミド；N-フェニルマレイミド、N-(アルキルフェニル)マレイミド、N-ジアルコキシフェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2-エチル-6-メチルフェニル)マレイミドの如きN-(置換又は非置換フェニル)マレイミド；N-ベンジル-2,3-ジクロロマレイミド、N-(4'-フルオロフェニル)-2,3-ジクロロマレイミドの如きハロゲンを有するマレイミド；ヒドロキシフェニルマレイミドの如き水酸基を有するマレイミド；N-(4-カルボキシ-3-ヒドロキシフェニル)マレイミドの如きカルボキシ基を有するマレイミド；N-メトキシフェニルマレイミドの如きアルコキシ基を有するマレイミド；N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]マレイミドの如きアミノ基を有するマレイミド；N-(1-ピレニル)マレイミドの如き多環芳

香族マレイミド；N-(ジメチルアミノ-4-メチル-3-クマリニル)マレイミド、N-(4-アニリノ-1-ナフチル)マレイミドの如き複素環を有するマレイミド、などが挙げられる。

【0060】更に、樹脂複合体の特性を制御するために、活性エネルギー線架橋重合体は、架橋重合性の重合性オリゴマー(プレポリマーとも呼ばれる)をその1成分とする共重合体とすることも可能である。プレポリマーとしては、例えば、重量平均分子量が500~50000のものが挙げられ、例えば、エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、分子末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリウレタン樹脂、などが挙げられる。

【0061】本発明に使用する熱可塑性樹脂は、ポリエステル系重合体、フェノキシ樹脂、ビニルアセタール系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、酢酸ビニル系重合体、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム及びセルロース誘導体からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂であり、本発明で使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物と均一に混合するものである。均一に溶解する温度は200℃以下であることが好ましい。このような熱可塑性樹脂は、本発明で使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物と組み合わせて使用すると、200℃以下の温度で、本発明で使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物と均一に混合し易く、かつ良好な共連続構造を形成して向上した特性を得やすい。勿論、熱可塑性樹脂は単独で用いることもできるし、二種類以上を混合使用することもできる。

【0062】なお、本発明で言う熱可塑性樹脂とは、架橋重合体でない重合体をいい、直鎖状重合体と枝別れ重合体を含む。従って、軟化点が分解温度より高く、熱可塑性を示さない重合体も含む。本発明で使用する熱可塑性樹脂は、非晶性であっても結晶性であってもよい。結晶性重合体の場合には融点は好ましくは200℃以下、さらに好ましくは150℃以下である。これより融点が高いものは、200℃以下の温度では活性エネルギー線架橋重合性化合物との相溶性に劣る傾向にあるので、好ましくない。

【0063】本発明で使用するポリエステル系重合体としては、多価カルボン酸と多価アルコールの縮合重合体、その共重合体やそれらの置換体が挙げられる。

【0064】多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサメチレンジオール、オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。これらの多価アルコー

ルは、2種類以上使用することもできる。これらの中でも、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレンジオール、ネオペンチルグリコールが特に好ましい。

【0065】多価カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族カルボン酸、炭素原子数4~14のコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、その他にダイマー酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられ、これらは2種類以上使用しても構わない。これらの中でも特に、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸が好ましく用いられる。

【0066】本発明で使用するポリエステル系重合体として、ポリε-カプロラクトン、ポリブチロラクトンのごときラクトン系ポリエステルも使用することができる。

【0067】本発明で使用するフェノキシ樹脂としては、エピクロルヒドリンとビスフェノール系化合物の反応物であり、末端にエポキシ基を持たないものである。そのようなフェノキシ樹脂の中でも、エピクロルヒドリンとビスフェノールAから得られるフェノキシ樹脂が特に好ましい。

【0068】本発明で使用するビニルアセタール系重合体としては、例えば、ポリビニルフォルマル、ポリビニルアセタール及びその共重合体やこれらの置換体が挙げられる。これらのビニルアセタール系樹脂の中でも、ポリビニルホルマルもしくは使用できるビニルアセタール系重合体として、ポリビニルアセタールが特に好ましい。

【0069】好ましく使用できるポリ塩化ビニル系重合体としては、塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンを挙げることができる。塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンは、その塩素含有量が50%以上の高塩素化タイプの重合体が好ましい。

【0070】本発明で使用する酢酸ビニル系重合体としては、酢酸ビニル及びその共重合体やこれらの置換体が挙げられる。これらの酢酸ビニル系重合体の中でも、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)が特に好ましい。

【0071】本発明で使用するスチレン系重合体としては、ポリスチレン、その共重合体やこれらの置換体が挙げられる。これらのスチレン系重合体の中でも、ポリα-メチルスチレン、スチレン-メチルメタクリレート共重合体(MS)、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS)、スチレン-無水マレイン酸共重合体(SMAA)、スチレン-マレイン酸共重合体が特に好ましい。

【0072】本発明に使用できるウレタン系重合体としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどのイソシアネートと、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリカプロラクトンなどのポリエステルポリオールやポリオキシプロピレンジオール、ポリテトラメチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンジオールなどのポリエーテルポリオールの重合体である熱可塑性ポリウレタンなどが挙げられる。これらのウレタン系重合体の中でも、イソシアネートとして、トリレンジイソシアネート又はジフェニルメタンジイソシアネートを用い、ポリオールとして、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールとアジピン酸のポリエステルポリオールを用いたウレタン系重合体が好ましい。

【0073】本発明に使用できる未架橋ゴムとしては、ブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)などのジエン系ゴム；クロロプレンゴム、イソプレンゴムなどのイソプレン系ゴム；及びアクリルゴム(AR)が挙げられる。これらの中でも、NBR、SBR、ARが特に好ましい。

【0074】本発明に使用できるセルロース誘導体としては、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロースなどの有機酸セルロース；メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロースエーテル類；ニトロセルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロースなどの無機セルロースが挙げられる。これらのセルロース誘導体の中でも、エチルセルロースやニトロセルロースが特に好ましい。

【0075】なお、熱可塑性樹脂の中でも、ポリエーテルスルホンやポリスルホンは、本発明に使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物との相溶性が過度に低く、共連続構造を有する樹脂複合体を得ることが相当に困難であるため、好ましいものとはいえない。

【0076】これら熱可塑性樹脂は、本発明で使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物と組み合わせて使用すると、良好な共連続構造を形成しやすく、特性を向上させるが、特に好ましい組み合わせとしては、例えば、(1)アルキルジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートと、スチレン系重合体、フェノキシ樹脂、酢酸ビ

ニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム及びセルロース誘導体からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂との組み合わせ、

【0077】(2) (ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート又は(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートと、ポリエステル系重合体、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、フェノキシ樹脂、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム及びセルロース誘導体からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂との組み合わせ、

【0078】(3) グリセリンジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートと、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、ウレタン系重合体及び未架橋ゴムからなる群から選ばれる熱可塑性樹脂との組み合わせ、

【0079】(4) ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートと、ポリエステル系重合体、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、塩化ビニル系重合体、スチレン系重合体、ウレタン系重合体及び未架橋ゴムからなる群から選ばれる熱可塑性樹脂との組み合わせ、

【0080】(5) フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート又はヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレートと、ポリエステル系重合体、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、フェノキシ樹脂、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム及びセルロース誘導体からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂との組み合わせ、

【0081】(6) アルキルジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレートと、塩化ビニル系重合体、酢酸ビニル系重合体、ビニルアセタール系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム及びセルロース誘導体からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂との組み合わせ、が好ましい。

【0082】本発明の樹脂複合体では、熱可塑性樹脂の特徴である靱性が付与された、力学特性に優れた複合体を得ることが可能となるが、それに加えて、使用する熱可塑性樹脂の種類に依存して、それぞれの樹脂が持つ特徴が付与される。例えば、芳香族ポリエステル系重合体やポリ塩化ビニル系重合体などでは高弾性率や表面硬度などが、ウレタン系重合体、酢酸ビニル系重合体、或いは未架橋ゴムなどでは破断伸度や耐衝撃性などが、フェノキシ樹脂やセルロース誘導体などでは高い表面親和性などが効果的に付与される。

【0083】本発明の樹脂複合体には、その他の成分、例えば、フッ素系化合物、シリコンなどの滑剤；色素、顔料、蛍光色素などの着色剤や紫外線吸収剤；酸化防止剤；防黴剤；抗菌剤；無機や有機の粉末；エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂；強化繊維等を混合あるいは共重合の形で含有することができる。また、本発明の樹脂複合体には、繊維強化プラスチック、ラミネートシート

などの複合体とすることもできる。

【0084】本発明の樹脂複合体は、例えば、以下に示す本発明の製造方法により製造することができる。

【0085】本発明の製造方法は、まず、活性エネルギー線架橋重合性化合物と熱可塑性樹脂とを混合し、相溶した均一混合液（以下、この均一混合液を単に「均一混合液」と称する場合がある）を調製する。この均一混合液を賦形した後、活性エネルギー線を照射して、均一混合液の賦形物を硬化させ、相分離を誘発させるとともに、共連続構造を固定化する方法である。

【0086】本発明の製造方法で使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物は、一分子中に2〜6個の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートであり、本発明で使用する熱可塑性樹脂と均一混合液を形成することが可能なものである。本発明の製造方法で使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物については、本発明の樹脂複合体における説明と同様である。

【0087】活性エネルギー線架橋重合性化合物と熱可塑性樹脂の相溶性を増したり、均一混合液の反応性を制御するなどの目的で、活性エネルギー線架橋重合性化合物は、活性エネルギー線架橋重合性化合物と、単独では架橋重合体を与えない単官能の活性エネルギー線重合性化合物との混合物とすることも可能である。単官能の活性エネルギー線重合性化合物は、活性エネルギー線の照射により活性エネルギー線架橋重合性化合物と共重合して架橋重合体を与えるものであれば任意であり、本発明の樹脂組成物に使用できるものが使用できる。

【0088】本発明の製造方法で使用する熱可塑性樹脂は、本発明で使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物と均一に混合するものであり、ポリエステル系重合体、フェノキシ樹脂、ビニルアセタール系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、酢酸ビニル系重合体、スチレン系重合体、ウレタン系重合体、未架橋ゴム及びセルロース誘導体からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂である。熱可塑性樹脂は、200℃以下の温度で、本発明で使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物と均一に混合するものであることが好ましい。本発明の熱可塑性樹脂と活性エネルギー線架橋重合性化合物との混合物は、特開平7-102175号公報に記載されているような、低温で相溶し、高温で分離する系とは、全く異なり、分離する場合には、低温で分離し、高温で相溶化する。

【0089】これらの熱可塑性樹脂は、本発明で使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物と組み合わせると、良好な共連続構造を形成しやすく、特性を向上させやすい。勿論、熱可塑性樹脂は単独で用いることもできるし、二種類以上を混合使用することもできる。

【0090】均一混合液は、活性エネルギー線架橋重合性化合物と熱可塑性樹脂が均一に混合した混合液である。但し、例えば鎖状高分子の分子量分布などに起因する極少量の不溶部分が存在することは許容される。

【0091】均一混合液の粘度は、本発明の相分離構造を得るための製造条件に影響する重要な要因と考えられるが、活性エネルギー線架橋重合性化合物と熱可塑性樹脂との組み合わせ、これらの組成比、活性エネルギー線強度、反応温度などの違いにより最適な粘度範囲が大きく異なる。そのため、均一混合液の粘度は一概には規定できないが、活性エネルギー線照射温度における粘度は $1 \sim 1000000 \text{ cps}$ ($10^{-3} \sim 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の範囲が好ましく、 $5 \sim 10000 \text{ cps}$ ($5 \times 10^{-3} \sim 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の範囲がさらに好ましい。

【0092】本発明の製造方法で使用する均一混合液には、活性エネルギー線架橋重合性化合物と熱可塑性樹脂の他に、例えば、光重合開始剤；色素、顔料、蛍光色素などの着色剤や紫外線吸収剤；酸化防止剤；無機や有機の粉末；強化繊維等を含有させることもできる。

【0093】本発明で使用する活性エネルギー線として、紫外線、可視光、赤外線などの光線を用いる場合には、重合速度を速める目的で、均一混合液に光重合開始剤を添加することが好ましい。

【0094】均一混合液に必要なに応じて添加することができる光重合開始剤は、本発明で使用する光線に対して活性であり、活性エネルギー線架橋重合性化合物を架橋重合させることが可能なものであれば、特に制限がなく、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤であって良い。

【0095】そのような光重合開始剤としては、例えば、*p*-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの如きアセトフェノン類；ベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンの如きケトン類；ベンズイン、ベンズインメチルエーテル、ベンズインイソプロピルエーテル、ベンズインイソブチルエーテルの如きベンズインエーテル類；ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きベンジルケタール類、マレイミド類、などが挙げられる。

【0096】光重合開始剤は、均一混合液に溶解あるいは分散した状態で用いることができるが、均一混合液に溶解するものであることが好ましい。光重合開始剤を用いる場合の均一混合液中の光重合開始剤濃度は、0.01～20重量%の範囲が好ましく、0.5～10重量%の範囲が特に好ましい。但し、活性エネルギー線架橋重合性化合物が光重合開始剤を兼ねる場合や、活性エネルギー線架橋重合性化合物と共重合する光重合開始剤である場合にはこの限りではない。

【0097】均一混合液は、好ましくは0～200℃、さらに好ましくは10～180℃の温度範囲で調製される。均一混合液の調製は、加熱などの方法で熱可塑性樹

脂を架橋重合性化合物に溶解させる方法が可能であるが、熱可塑性樹脂及び架橋重合性化合物を両者が可溶な溶媒に溶解させた後、溶媒を除去し、均一混合液を得ることも好ましい。溶剤を使用することで、熱可塑性樹脂と架橋重合性化合物の混合に要する時間を大幅に短縮することができ、また、粘度の高い均一混合液を得ることができる。

【0098】均一混合液を調整する際に溶剤を用いる場合には、使用する溶剤は、蒸発、抽出など、何らかの方法で除去可能なものであれば任意であるが、揮発性溶剤であることが好ましい。N-メチルピロリドンやジメチルスルホキシドのような高沸点溶剤を用いることも可能であるが、溶剤は沸点が150℃以下であることが好ましく、120℃以下であることがさらに好ましい。

【0099】そのような溶剤としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエタン、テトラクロロエタンの如き塩素系溶剤；アセトン、2-ブタノンの如きケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチルの如きエステル系溶剤；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル系溶剤；トルエン、シクロヘキサンの如き炭化水素系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドの如きアミド系溶剤；蟻酸の如き有機酸；クロロフェノールの如きフェノール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブの如き1分子中に2種類以上の官能基を有する溶剤；液化二酸化炭素、液化アンモニアの如き液化ガス；超臨界二酸化炭素の如き超臨界流体、などを挙げられる。

【0100】溶剤除去方法も任意であるが、揮発による除去が好ましい。揮発方法も任意であり、例えば、風乾、熱風乾燥、赤外線乾燥、真空乾燥等であり得る。溶剤は、その後の賦形及び活性エネルギー線照射によって形成される相分離構造に大きな影響を与えない程度であるならば、残存していても良い。多少の粘度変化や相溶性の変化は、活性エネルギー線照射条件で補正可能である。

【0101】均一混合液は、塗膜状、フィルム状（シート状、リボン状などを含む）、繊維状、注型物、含浸物などの任意の形状に賦形される。但し、活性エネルギー線により硬化可能な形状であることが必要である。例えば、活性エネルギー線が到達可能な厚みである必要があり、賦形物が被服物で被われている場合には、被服物は使用する活性エネルギー線を透過させるものである必要がある。賦形方法も任意であり、例えば、塗布、流延、浸漬、スプレー、注型、含浸、押し出し等であり得る。均一混合液の調製が溶媒を使用する方法である場合には、賦形は溶媒除去の前であっても後であっても、一部除去の後であっても良い。均一混合液の粘度が高い場合や、賦形物が塗膜やフィルムのような厚みの小さいものである場合には、賦形後に溶剤除去を行なうことも好ましい。

【0102】次いで、均一混合液の賦形物に、所定温度において活性エネルギー線を照射する。活性エネルギー線の照射温度は、均一混合液が相溶状態を保っている温度、即ち、照射前に相分離しない温度である必要がある。この時、均一混合液が過冷却状態であっても良い。混合液の相溶状態の判別は、目視による透明性の確認、或いは、光学顕微鏡観察により行なうことができる。

【0103】均一混合液に活性エネルギー線を照射すると架橋重合性化合物の重合の進行に伴ってマイクロ相分離が進行するが、活性エネルギー線架橋重合性化合物が重合により架橋構造を形成するため、相分離の進行過程のいずれかの段階で構造が固定化される。本発明の樹脂複合体は、均一混合液成分の相溶性の良否、均一混合液の粘度、活性エネルギー線照射温度、活性エネルギー線強度を制御することにより得られる。本発明の樹脂複合体の形成条件は、活性エネルギー線架橋重合性化合物と熱可塑性樹脂の組み合わせにより異なり、一概には規定できない。しかしながら、良相溶性、高粘度、低照射温度、高活性エネルギー線強度の条件が過剰であると、相分離が進行する前に構造が固定化されてしまい、共連続構造が観察されず、1つのT_gを示す(疑似)相溶構造となる。反対に、貧相溶性、低粘度、高温、低強度の条件が過剰であると、相分離が過度に進行して海島型の相分離構造となり、力学的特性の低下をもたらす。通常、相溶性と粘度は系により決定されるから、系が固定された場合には、主として制御するパラメーターは照射温度と活性エネルギー線強度、及びこれらの時間プログラムである。これらを適宜調節することで、目的の構造や特性に最適化することができる。樹脂複合体の構造に変化を与えずに完全硬化するまでの時間を短縮するために、硬化工程の後半で温度を上昇させることも好ましい。

【0104】本発明の製造方法で使用する活性エネルギー線としては、均一混合液を硬化させることが可能なものであれば任意であり、例えば、紫外線、可視光線、赤外線、の如き光線；エックス線、ガンマ線の如き電離放射線；電子線、ベータ線、中性子線、重粒子線の如き粒子線が挙げられる。これらの中でも、取り扱い性や装置価格の面から光線が好ましく、紫外線が特に好ましい。全面照射の場合、紫外線強度は0.1～1000mW/cm²であることが好ましい。紫外線はレーザー光であることも好ましい。照射は、必要に応じ、パターンニング照射であって良い。

【0105】また、硬化速度を速め、硬化を完全に行う目的で、活性エネルギー線の照射を低酸素濃度雰囲気で行うことが好ましい。低酸素濃度雰囲気としては、窒素気流中、二酸化炭素気流中、アルゴン気流中、真空又は減圧雰囲気が好ましい。

【0106】硬化した本発明の樹脂複合体は、必要に応じて熱処理することも可能である。熱処理により、特性をさらに向上させたり、熱安定性を増すことができる。

【0107】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例の範囲に限定されるものではない。

【0108】なお、以下の実施例において、紫外線源として、160Wのメタルハライドランプ(アイグラフィックス製)を用いた。紫外線照射強度は約70mW/cm²であった。また、紫外線照射時間は90秒間とした。

【0109】次に、以下の実施例におけるガラス転移温度の測定方法、引張破壊試験方法、光透過率の測定方法、相分離構造の観察方法について説明する。

【0110】(ガラス転移温度の測定)ガラス転移温度(T_g)は、動的粘弾性測定法で1Hzでの複素弾性率の温度変化を測定し、tanδ(損失弾性率/貯蔵弾性率)のピーク温度で評価した。動的粘弾性測定は、レオメトリックス株式会社製の「RSA-II」を使用した。昇温速度は毎分2℃とした。サンプルが塗膜の場合には、基材から剥離したフィルム状のものを測定した。

【0111】(引張破壊試験)引張破壊試験は、島津製作所製の引張試験機(オートグラフAGS-H)を使用した。サンプルが塗膜の場合には、基材から剥離したフィルム状のものをを用いた。幅3mm、厚み約0.1mmの試験片として、サンプル長10mm、引張速度を毎分5mmで試験を行った。

【0112】(光透過率の測定)日本電色工業株式会社製の濁度計「NDH-300A」を用いて、塗膜又はフィルムの平行光透過率を測定した。フィルムの厚みは100±20μmとした。

【0113】(相分離構造の観察)相分離構造の観察は、透過型電子顕微鏡(日本電子工業株式会社製の「JEM-200」；以下、「TEM」と省略する。)を用いた。フィルム断面及び塗膜断面の超薄切片(約50nm)を作成しサンプルとした。使用する樹脂によって、コントラストを上げるために、四酸化ルテニウム、四酸化オスミウム、ヨウ素などで染色を施した。

【0114】[実施例1]活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「エポキシアクリレート 70PA」

(共栄化学株式会社製のプロピレングリコールジグリシジルエーテルのジアクリレート；以下、「70PA」と省略する。)5g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」(チバ・ガイギー社製の1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン)0.1g及び熱可塑性樹脂として、ポリビニルブチラール(サイエンティフィック・ポリマー株式会社製；以下、「PVB」と省略する。)5gを塩化メチレン80gに溶解させて均質混合溶液(1)を得た。

【0115】このようにして得た均質混合溶液(1)をガラス板上に塗布した後、溶媒を揮発させ、均一混合液の未硬化の塗膜を得た。次いで、この塗膜にガラス板の

カバーを密着装着して、未硬化の賦形物を2枚のガラス板に挟まれた状態とした。

【0116】該賦形物をガラス板ごと温度調節したステージ上で昇温したところ、賦形物は室温（25℃）～120℃で無色透明であった。賦形物を120℃に保持した状態で紫外線を照射して架橋重合性化合物を重合させて、賦形物を硬化させた。

【0117】得られた硬化物をガラス板から剥離して得たフィルム（膜厚＝約100μm）は、室温で無色透明で、塗膜の光透過率は90％であった。このフィルムは、約42℃と約70℃に2つのTgを観察することができた。フィルム断面のTEMを用いて観察したところ、径の大きさが40～60nmの網目状の相分離構造を観察することがされた。また、フィルムを塩化メチレンに1時間浸漬したが、若干膨潤したこと以外は、フィルムの形状に変化は見られなかった。更に、フィルムを1時間浸漬した塩化メチレンをガラス板に塗布し、乾燥物を走査型電子顕微鏡（SEM：日立製作所株式会社製、S-800型）で観察したが、粒子は実質的に認められなかった。

【0118】このフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表1に示した。その結果、実施例1で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、後述する参考例1及び比較例1の硬化物と比較して、強度、弾性率、破断伸度、破断エネルギーが大きく向上していることが分かる。

【0119】〔比較例1〕実施例1で調製した、未硬化の賦形物を2枚のガラス板に挟まれた状態のものを室温（25℃）で紫外線を照射して架橋重合性化合物を重合させて、賦形物を硬化させた。

【0120】得られた硬化物をガラス板から剥離して得たフィルム（膜厚＝約100μm）は、室温で無色透明であった。このフィルムのTgを測定したところ、60℃付近にtanδピークを1つ観察することができた。また、TEMを用いてフィルム断面を観察したが、均質であり相分離構造を観察することができなかった。（疑似）相溶状態であると推測される。比較例1で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表1に示した。後述する70PA単独硬化物に比べて、優れた特性を示すが、実施例1に比べ、特性が劣る。

【0121】〔参考例1〕実施例1において、熱可塑性樹脂を使用しなかったこと、溶剤を使用しなかったこと、ガラス板のカバーを装着しなかったこと、及び、照

射温度を25℃としたこと、以外は、実施例1と同様にして、フィルム状の70PA単独硬化物（膜厚＝約110μm）を得た。参考例1で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表1に示した。

【0122】〔実施例2〕実施例1において、「70PA」、「イルガキュア184」及びPVBの使用量をそれぞれ8g、0.16g及び2gに変更し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。紫外線照射温度における未硬化の賦形物は、透明であったが、硬化後のフィルムは、白濁していた。

【0123】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.3～0.6μmの網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0124】実施例2で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表1に示した。その結果、実施例2で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「70PA」の単独硬化物（参考例1）と比較して、全ての項目が大きく向上していることが分かる。

【0125】〔実施例3〕実施例1において、「70PA」、「イルガキュア184」及びPVBの使用量をそれぞれ3g、0.06g及び7gに変更し、かつ、紫外線照射温度を160℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。紫外線照射温度における未硬化の賦形物は、透明であったが、硬化後のフィルムは、無色透明であり、光透過率は90％であった。

【0126】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが30～50nmの網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0127】実施例3で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表1に示した。その結果、実施例3で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、70PA単独硬化物（参考例1）と比較して、強度、弾性率、破断伸度、破断エネルギーが大きく向上していることが分かる。

【0128】

【表1】

	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	破断エネルギー (mJ/m ²)
実施例 1	47.1	1.7	43.5	153
実施例 2	36.3	1.5	24.5	87
実施例 3	48.5	1.6	45.3	180
比較例 1	37.3	1.5	21.2	70
参考例 1	5.2	0.05	11.2	3

【0129】〔実施例 4〕活性エネルギー線架橋重合性化合物として、70PA 8g、光重合開始剤として、「イルガキュア 184」0.16g 及び熱可塑性樹脂として、スチレン-無水マレイン酸共重合体（サイエンティフィック・ポリマー株式会社製；以下、「SMAA」と省略する。）2g をテトラヒドロフラン（THF）50g に溶解させて均質混合溶液（4）を得た。

【0130】実施例 1 において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（4）を使用し、かつ、紫外線照射温度を 80℃とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温～80℃で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0131】このフィルムについて、TEM 観察を行ったところ、径の大きさが 0.2～0.5 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例 1 において、塩化メチレンに代えて、THF を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例 1 と同様であった。

【0132】実施例 4 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 2 に示した。その結果、「70PA」の単独硬化物（参考例 1）と比較して、強度、弾性率、破断伸度、破断エネルギーが向上していることが分かる。

【0133】〔比較例 2〕実施例 4 で調製した、未硬化の賦形物を 2 枚のガラス板に挟まれた状態のものを室温で紫外線を照射して架橋重合性化合物を重合させて、賦形物を硬化させた。

【0134】得られたフィルムは無色透明であった。このフィルムについて、TEM 観察を行ったが、均質で相分離構造は観察されなかった。

【0135】比較例 2 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 2 にまとめて示した。その結果、比較例 2 のフィルム状硬化物は、70PA 単独硬化物（参考例 1）と比較して、破断伸度と破断エネルギーが大きく向上しているが、実施例 4 で得たフィルム状硬化物と比較して劣る。

【0136】〔実施例 5〕活性エネルギー線架橋重合性

化合物として、「70PA」8g、光重合開始剤として、「イルガキュア 184」0.16g 及び熱可塑性樹脂として、「N200」（ハーキュレス社製のエチルセルロース）2g を塩化メチレン/アセトン（3/7）混合溶媒 80g に溶解させて均質混合溶液（5）を得た。

【0137】実施例 1 において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（5）を使用し、かつ、紫外線照射温度を 100℃とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0138】このフィルムについて、TEM 観察を行ったところ、径の大きさが 0.2～0.6 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、塩化メチレンに代えて、塩化メチレン/アセトン（3/7）混合溶媒を用いた以外は実施例と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例 1 と同様であった。

【0139】実施例 5 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 2 に示した。その結果、実施例 5 で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「70PA」の単独硬化物（参考例 1）と比較して、引張破壊試験の全ての項目が大きく向上していることが分かる。

【0140】〔実施例 6〕実施例 4 において、「SMAA」に代えて、「PKHH」（ユニオン・カーバイド株式会社製のフェノキシ樹脂）を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、均質混合溶液（6）を得た。

【0141】実施例 1 において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（6）を使用し、紫外線照射温度を 100℃とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。また、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0142】このフィルムについて、TEM 観察を行ったところ、径の大きさが 0.3～0.6 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、塩化メチレンに代えて THF を用いた以外は実施例 1 と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例 1 と同様であった。

【0143】実施例6で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表2に示した。その結果、実施例6で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、70PA単独硬化物（参考例1）

と比較して、引張破壊試験の全ての項目が大きく向上していることが分かる。

【0144】

【表2】

	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	破断エネルギー (mJ/m ²)
実施例4	53.3	1.8	15.2	65
実施例5	32.2	1.0	20.4	53
実施例6	24.5	0.6	20.6	37
比較例2	30.4	1.0	12.2	30

【0145】[実施例7] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「エポキシアクリレート 80MFA」

（共栄社化学株式会社製のグリセリンジグリシジルエーテルのジアクリレート；以下、「80MFA」と省略する。）8g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.16g及び熱可塑性樹脂として、ポリビニルフォルマール（サイエンティフィック・ポリマー株式会社製；以下、「PVF」と省略する。）2gを塩化メチレン50gに溶解させて均質混合溶液（7）を得た。

【0146】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（7）を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温～80℃で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0147】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.2～0.5μmの網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0148】実施例7で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表3に示した。その結果、後述する「80MFA」の単独硬化物（参考例2）や比較例3と比較して、引張破壊試験の全ての項目が著しく向上していることが分かる。

【0149】[比較例3] 実施例7で調製した、未硬化の賦形物を2枚のガラス板に挟まれた状態のものを室温で紫外線を照射して架橋重合性化合物を重合させて、賦形物を硬化させた。

【0150】得られたフィルムは無色透明であった。このフィルムについて、TEM観察を行ったが、均質で相分離構造は観察されなかった。

【0151】比較例3で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表3にまとめて示した。その結果、比較例3のフィルム状硬化

物は、後述する「80MFA」の単独硬化物（参考例2）と比較して、若干特性が向上しているが、実施例7で得たフィルム状硬化物ほど大きな向上は見られなかった。

【0152】[参考例2] 実施例7において、熱可塑性樹脂を使用しなかったこと、溶剤を使用しなかったこと、ガラス板のカバーを装着しなかったこと、及び、照射温度を25℃としたこと、以外は、実施例7と同様にして、フィルム状の80MFA単独硬化物（膜厚＝約150μm）を得た。参考例2で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表3に示した。

【0153】[実施例8] 実施例7において、PVFに代えて、「バンデックスーT5205」（大日本インキ化学工業株式会社製の熱可塑性ポリウレタン；以下、「T5205」と省略する。）を用いた以外は、実施例7と同様にして、均質混合溶液（8）を得た。

【0154】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（8）を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、白濁していた。

【0155】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.3～0.6μmの網目状の相分離構造を観察することができた。また、溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0156】実施例8で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表3に示した。その結果、実施例8で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「80MFA」の単独硬化物（参考例2）と比較して、強度と弾性率が若干低下しているが、破断伸度、破断エネルギーが著しく向上して、靱性が大きく向上した。

【0157】[実施例9] 実施例7において、PVFに代えて、ポリ酢酸ビニル（サイエンティフィック・ポリ

マー株式会社製)を用いた以外は、実施例7と同様にして、均質混合溶液(9)を得た。

【0158】実施例1において、均質混合溶液(1)に代えて、均質混合溶液(9)を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0159】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.2~0.6 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、溶剤抽出試

験の結果も実施例1と同様であった。

【0160】実施例9で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表3に示した。その結果、実施例9で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「80MFA」の単独硬化物(参考例2)と比較して、強度と弾性率が若干低下しているが、破断伸度、破断エネルギーが著しく向上して、靱性が大きく向上した。

【0161】

【表3】

	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	破断エネルギー (mJ/m ²)
実施例7	56.8	1.8	10.4	51
実施例8	38.5	1.3	21.3	62
実施例9	42.1	1.3	25.5	68
比較例3	50.8	1.6	8.7	33
参考例2	42.5	1.4	6.5	24

【0162】[実施例10] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「NK-エステル701」(新中村化学株式会社製の2-ヒドロキシ1,3ジメタクリロキシプロパン;以下、「701」と省略する。)7g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.14g及び熱可塑性樹脂として、「T5205」3gを塩化メチレン50gに溶解させて均質混合溶液(10)を得た。

【0163】実施例1において、均質混合溶液(1)に代えて、均質混合溶液(10)を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温~80℃で無色透明であり、硬化後のフィルムも透明であった。光透過率は89%であった。

【0164】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.08~0.2 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0165】実施例10で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表4に示した。その結果、後述する「701」の単独硬化物(参考例3)及び比較例4と比較して、特性が著しく向上していることが分かる。

【0166】[比較例4] 実施例10で調製した、未硬化の賦形物を2枚のガラス板に挟まれた状態のものを室温で紫外線を照射して架橋重合性化合物を重合させて、

賦形物を硬化させた。

【0167】得られたフィルムは無色透明であった。このフィルムについて、TEM観察を行ったが、均質で相分離構造は観察されなかった。

【0168】比較例4で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表4にまとめて示した。その結果、比較例4のフィルム状硬化物は、後述する「701」の単独硬化物(参考例3)と比較して、特性は優れるが、実施例10で得たフィルム状硬化物に比べるといずれの評価項目も劣っている。

【0169】[参考例3] 実施例10において、熱可塑性樹脂を使用しなかったこと、溶剤を使用しなかったこと、ガラス板のカバーを装着しなかったこと、及び、照射温度を25℃としたこと、以外は、実施例10と同様にして、フィルム状の701単独硬化物(膜厚=約100 μm)を得た。参考例3で得たフィルム状硬化物は非常に脆く、引張破壊試験を行うことができなかった。

【0170】[実施例11] 実施例10において、「T5205」に代えて、「バイロン500」(東洋紡績株式会社製の芳香族ポリエステル樹脂)を用いて、実施例10と同様に均質混合溶液(11)を得た。

【0171】実施例1において、均質混合溶液(1)に代えて、均質混合溶液(11)を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。硬化後のフィルムは、かすかに白濁していた。

【0172】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.08～0.2 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様にを行った溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0173】実施例11で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表4に示した。その結果、実施例11で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「701」の単独硬化物（参考例3）と比較して、優れた特性を示すことが分かる。

【0174】[実施例12] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「701」8g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.16g及び熱可塑性樹脂として、エチレン-酢酸ビニル共重合体（サイエンティフィック・ポリマー株式会社製；以下、「EVA」と省略する。）2gを塩化メチレン60gに溶解させて均質混合溶液（12）を得た。

【0175】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（12）を使用し、かつ、紫外線照射温度を30℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。硬化後のフィルムは、白濁していた。

【0176】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.3～0.7 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0177】実施例12で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表4に示した。その結果、実施例12で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「701」の単独硬化物（参考例3）と比較して、優れた特性を示すことが分かる。

【0178】[実施例13] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「701」8.5g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.17g及び熱可塑性樹脂として、「ニッポール NBR-1042」（日本ゼオン株式会社製のアクリロニトリル-ブタジエンゴム；以下、「NBR」と省略する。）1.5gを塩化メ

チレン80gに溶解させて均質混合溶液（13）を得た。

【0179】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（13）を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。硬化後のフィルムは、白濁していた。

【0180】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.3～0.7 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0181】実施例13で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表4に示した。その結果、実施例13で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「701」の単独硬化物（参考例3）と比較して、優れた特性を示すことが分かる。

【0182】[実施例14] 実施例12において、「EVA」に代えて、「PKHH」を用いて、実施例12と同様に均質混合溶液（14）を得た。

【0183】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（14）を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0184】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.2～0.5 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様にを行った溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0185】実施例14で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表4に示した。その結果、実施例14で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「701」の単独硬化物（参考例3）と比較して、引張破壊試験を行うことができ、優れた特性を示すことが分かる。

【0186】

【表4】

	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	破断エネルギー (mJ/m ²)
実施例 10	35.8	1.3	7.2	15
実施例 11	32.5	1.4	5.3	12
実施例 12	23.4	0.9	4.6	10
実施例 13	39.9	1.8	6.5	16
実施例 14	39.3	2.5	4.6	14
比較例 4	24.1	1.2	2.6	3

【0187】[実施例 15] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「エポシアクリレート 200EA」（共栄社化学株式会社製のポリエチレングリコールジグリシジルエーテルのジアクリレート；以下、「200EA」と省略する。）8g、光重合開始剤として、「イルガキュア 184」0.16g 及び熱可塑性樹脂として、「SMAA」2g を THF 50g に溶解させて均質混合溶液（15）を得た。

【0188】実施例 1 において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（15）を使用し、かつ、紫外線照射温度を 80℃とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0189】このフィルムについて、TEM 観察を行ったところ、径の大きさが 0.2～0.5 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例 1 において、塩化メチレンに代えて、THF を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例 1 と同様であった。

【0190】実施例 15 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 5 に示した。その結果、後述する「200EA」の単独硬化物（参考例 4）及び比較例 5 と比較して、いずれの評価項目もが向上していることが分かる。

【0191】[比較例 5] 実施例 15 で調製した、未硬化の賦形物を 2 枚のガラス板に挟まれた状態のものを室温で紫外線を照射して架橋重合性化合物を重合させて、賦形物を硬化させた。

【0192】得られたフィルムは無色透明であった。このフィルムについて、TEM 観察を行ったが、均質で相分離構造は観察されなかった。

【0193】比較例 5 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 5 にまとめて示した。その結果、比較例 5 のフィルム状硬化物は、「200EA」の単独硬化物（参考例 4）と比較

して、特性が大きく向上しているが、実施例 15 で得たフィルム状硬化物に比べ劣る。

【0194】[参考例 4] 実施例 15 において、熱可塑性樹脂を使用しなかったこと、溶剤を使用しなかったこと、ガラス板のカバーを装着しなかったこと、及び、照射温度を 25℃としたこと、以外は、実施例 15 と同様にして、フィルム状の「200EA」の単独硬化物（膜厚＝約 150 μm）を得た。参考例 4 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 5 に示した。

【0195】[実施例 16] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「200EA」8g、光重合開始剤として、「イルガキュア 184」0.16g 及び熱可塑性樹脂として、「PVF」2g を塩化メチレン 50g に溶解させて均質混合溶液（16）を得た。

【0196】実施例 1 において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（16）を使用し、かつ、紫外線照射温度を 80℃とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温では白濁化していたが、50℃以上で無色透明であった。硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0197】このフィルムについて、TEM 観察を行ったところ、径の大きさが 0.2～0.5 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例 1 と同様に行った溶剤抽出試験の結果も実施例 1 と同様であった。

【0198】実施例 16 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 5 に示した。その結果、実施例 16 で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、200EA 単独硬化物（参考例 4）と比較して、引張破壊試験の全ての項目が大きく向上していることが分かる。

【0199】[実施例 17] 実施例 15 において、「SMAA」に代えて、「PKHH」を用いた以外は、実施例 15 と同様にして、均質混合溶液（17）を得た。

【0200】実施例 1 において、均質混合溶液（1）に

代えて、均質混合溶液（１７）を使用し、紫外線照射温度を８０℃とした以外は、実施例１と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。また、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【０２０１】このフィルムについて、ＴＥＭ観察を行ったところ、径の大きさが０．３～０．６μｍの網目状の相分離構造を観察することができた。また、塩化メチレンに代えて、ＴＨＦを用いた以外は、実施例１と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例１と同様であった。

【０２０２】実施例１７で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表５に示した。その結果、実施例１７で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「２００ＥＡ」の単独硬化物（参考例４）と比較して、引張破壊試験の全ての項目が大きく向上していることが分かる。

【０２０３】〔実施例１８〕活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「２００ＥＡ」５ｇ、光重合開始剤として、「イルガキュア１８４」０．１ｇ及び熱可塑性樹脂として、「ＰＫＨＨ」５ｇを塩化メチレン５０ｇに溶解させて均質混合溶液（１８）を得た。

【０２０４】実施例１において、均質混合溶液（１）に代えて、均質混合溶液（１８）を使用し、紫外線照射温度を８０℃とした以外は、実施例１と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。また、硬化後のフィルムは、微かに白濁していた。尚、フィルムの光透過率は８２％であった。

【０２０５】このフィルムは、約１３℃と約６５℃に２つのＴｇを観察することができた。このフィルムについて、ＴＥＭ観察を行ったところ、径の大きさが０．０５～０．１５μｍの網目状の相分離構造を観察することができた。また、塩化メチレンに代えて、ＴＨＦを用いて実施例１と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例１と同様であった。

【０２０６】実施例１８で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表５に示した。その結果、実施例１８で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、２００ＥＡ単独硬化物（参考例４）と比較して、引張破壊試験の全ての項目が大きく向上していることが分かる。

【０２０７】

【表５】

	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	破断エネルギー (mJ/m ²)
実施例 15	17.4	0.3	20.4	24
実施例 16	21.0	0.4	18.5	28
実施例 17	11.5	0.2	14.6	12
実施例 18	23.7	0.5	39.6	78.5
比較例 5	10.8	0.1	20.5	15
参考例 4	1.3	0.04	3.8	0.7

【０２０８】〔実施例１９〕活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「デナコールアクリレート DA721」（ナガセ化成工業株式会社製のジグリシジルエステルフタレートジアクリレート；以下、「DA721」と省略する。）８ｇ、光重合開始剤として、「イルガキュア１８４」０．１６ｇ及び熱可塑性樹脂として、「PVF」２ｇを塩化メチレン５０ｇに溶解させて均質混合溶液（１９）を得た。

【０２０９】実施例１において、均質混合溶液（１）に代えて、均質混合溶液（１９）を使用し、かつ、紫外線照射温度を１００℃とした以外は、実施例１と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【０２１０】このフィルムについて、ＴＥＭ観察を行ったところ、径の大きさが０．３～０．５μｍの網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例１と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例１と同様であった。

【０２１１】実施例１９で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表６に示した。その結果、後述する「DA721」の単独硬化物（参考例５）と比較して、いずれの評価項目もが向上していることが分かる。

【０２１２】〔比較例６〕実施例１９で調製した、未硬化の賦形物を２枚のガラス板に挟まれた状態のものを室温で紫外線を照射して架橋重合性化合物を重合させて、賦形物を硬化させた。

【0213】得られたフィルムは無色透明であった。このフィルムについて、TEM観察を行ったが、均質で相分離構造は観察されなかった。

【0214】比較例6で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表6にまとめて示した。その結果、比較例6のフィルム状硬化物は、「DA721」の単独硬化物（参考例5）と比較して、特性が大きく向上しているが、実施例19で得たフィルム状硬化物に比べ劣る。

【0215】[参考例5] 実施例19において、熱可塑性樹脂を使用しなかったこと、溶剤を使用しなかったこと、ガラス板のカバーを装着しなかったこと、及び、照射温度を25℃としたこと、以外は、実施例19と同様にして、フィルム状のDA721単独硬化物（膜厚＝約150μm）を得た。参考例5で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表6に示した。

【0216】[実施例20] 実施例19において、PVFの代わりに、「バイロン500」を用いて、実施例19と同様に均質混合溶液（20）を得た。

【0217】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（20）を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0218】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.2～0.5μmの網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に行った溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0219】実施例20で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表6に示した。その結果、実施例20で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「DA721」の単独硬化物（参考例5）と比較して、破断伸度はほぼ同じであるが、強度と破断エネルギーが大きく向上していることが分かる。

【0220】[実施例21] 実施例19において、PVFの代わりに、ポリ酢酸ビニル（サイエンティフィック・ポリマー株式会社製）を用いて、実施例19と同様に

均質混合溶液（21）を得た。

【0221】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（21）を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0222】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.2～0.5μmの網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に行った溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0223】実施例21で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表6に示した。その結果、実施例21で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「DA721」の単独硬化物（参考例5）と比較して、弾性率はほぼ同じであるが、強度、破断伸度、破断エネルギーが大きく向上していることが分かる。

【0224】[実施例22] 実施例19において、PVFの代わりに、「T5205」を用いて、実施例19と同様に均質混合溶液（22）を得た。

【0225】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（22）を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。硬化後のフィルムは、白濁していた。

【0226】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.3～0.6μmの網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に行った溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0227】実施例22で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表6に示した。その結果、実施例22で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「DA721」の単独硬化物（参考例5）と比較して、弾性率と強度が若干低下しているが、破断伸度と破断エネルギーが著しく向上し、韌性が大きく向上していることが分かる。

【0228】

【表6】

	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	破断エネルギー (mJ/m ²)
実施例 19	86.4	2.3	7.8	36
実施例 20	54.1	1.6	7.4	25
実施例 21	40.2	1.3	14.5	43
実施例 22	34.4	1.1	31.5	93
比較例 6	51.0	1.5	7.3	23
参考例 5	36.5	1.3	6.5	16

【0229】[実施例23] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「デナコールアクリレート DA-722」(ナガセ化成工業株式会社製のヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルのジアクリレート；以下、「DA722」と省略する。) 8g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.16g及び熱可塑性樹脂として、「PVF」2gを塩化メチレン50gに溶解させて均質混合溶液(23)を得た。

【0230】実施例1において、均質混合溶液(1)に代えて、均質混合溶液(23)を使用し、かつ、紫外線照射温度を100℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0231】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.2~0.4μmの網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1において、実施例1と同様に実施した溶剤抽出試験の結果

も実施例1と同様であった。

【0232】実施例23で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表7に示した。その結果、後述する「DA722」の単独硬化物(参考例6)と比較して、弾性率はほぼ同じであるが、強度、破断伸度、破断エネルギーが向上していることが分かる。

【0233】[参考例6] 実施例23において、熱可塑性樹脂を使用しなかったこと、溶剤を使用しなかったこと、ガラス板のカバーを装着しなかったこと、及び、照射温度を25℃としたこと、以外は、実施例23と同様にして、フィルム状のDA722単独硬化物(膜厚=約150μm)を得た。参考例6で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表7に示した。

【0234】

【表7】

	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	破断エネルギー (mJ/m ²)
実施例 23	71.2	1.9	7.8	35
参考例 6	58.0	1.9	5.4	21

【0235】[実施例24] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「エポキシエステル 3000A」(共栄社化学株式会社製のビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート；以下、「3000A」と省略する。) 8g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.16g及び熱可塑性樹脂として、「PVF」2gを塩化メチレン50gに溶解させて均質混合溶液(24)を得た。

【0236】実施例1において、均質混合溶液(1)に代えて、均質混合溶液(24)を使用し、かつ、紫外線照射温度を100℃とした以外は、実施例1と同様にし

てフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0237】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.3~0.5μmの網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1において、実施例1と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0238】実施例24で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表8に示した。その結果、後述する「3000A」の単独

硬化物（参考例7）と比較して、弾性率が若干低下しているが、強度、破断伸度、破断エネルギーが向上し、靱性が大きく向上していることが分かる。

【0239】[比較例7] 実施例24で調製した、未硬化の賦形物を2枚のガラス板に挟まれた状態のものを室温で紫外線を照射して架橋重合性化合物を重合させて、賦形物を硬化させた。

【0240】得られたフィルムは無色透明であった。このフィルムについて、TEM観察を行ったが、均質で相分離構造は観察されなかった。

【0241】比較例7で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表8にまとめて示した。その結果、比較例7のフィルム状硬化物は、「3000A」の単独硬化物（参考例7）と比較して、破断伸度と破断エネルギーが大きく向上しているが、実施例24に比べ劣る。

【0242】[参考例7] 実施例24において、熱可塑性樹脂を使用しなかったこと、溶剤を使用しなかったこと、ガラス板のカバーを装着しなかったこと、及び、照射温度を25℃としたこと、以外は、実施例24と同様にして、フィルム状の3000A単独硬化物（膜厚＝約150 μm ）を得た。参考例7で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表8に示した。

【0243】[実施例25] 実施例24において、PVFの代わりに、「パイロン500」を用いて、実施例24と同様に均質混合溶液（25）を得た。

【0244】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（25）を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。硬化後のフィルムは、白濁していた。

【0245】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.3～0.6 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に行った溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0246】実施例25で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表8に示した。その結果、実施例25で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「3000A」の単独硬化物（参考例7）と比較して、強度と弾性率が若干低下しているが、破断伸度と破断エネルギーが著しく向上し、靱性が大きく向上していることが分かる。

【0247】[実施例26] 実施例24において、PVFの代わりに、ポリ酢酸ビニル（サイエンティフィック・ポリマー株式会社製）を用いて、実施例24と同様に均質混合溶液（26）を得た。

【0248】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（26）を使用し、かつ、紫外線照射温度を80℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0249】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.2～0.5 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に行った溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0250】実施例26で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表8に示した。その結果、実施例26で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「3000A」の単独硬化物（参考例7）と比較して、弾性率が若干低下しているが、強度、破断伸度、破断エネルギーが向上し、靱性が大きく向上していることが分かる。

【0251】[実施例27] 実施例24において、PVFの代わりに、「T5205」を用いて、実施例24と同様に均質混合溶液（27）を得た。

【0252】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（27）を使用し、かつ、紫外線照射温度を90℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であった。硬化後のフィルムは、白濁していた。

【0253】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.3～0.6 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に行った溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0254】実施例27で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表8に示した。その結果、実施例27で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「3000A」の単独硬化物（参考例7）と比較して、強度と弾性率が低下しているが、破断伸度と破断エネルギーが著しく向上し、靱性が大きく向上していることが分かる。

【0255】

【表8】

	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	破断エネルギー (mJ/m ²)
実施例 24	71.3	1.9	10.2	55
実施例 25	60.6	1.7	9.8	43
実施例 26	69.0	1.9	8.4	43
実施例 27	55.3	1.5	15.7	38
比較例 7	65.0	1.8	6.9	30
参考例 7	61.3	2.1	3.5	12

【0256】〔実施例 28〕活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「カヤラッド R167」（日本化薬株式会社製の 1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルジアクリレート；以下、「R167」と省略する。）8g、光重合開始剤として、「イルガキュア 184」0.16g 及び熱可塑性樹脂として、「SMAA」2g を THF 50g に溶解させて均質混合溶液（28）を得た。

【0257】実施例 1 において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（28）を使用し、かつ、紫外線照射温度を 60℃とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0258】このフィルムについて、TEM 観察を行ったところ、径の大きさが 0.2～0.5μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例 1 において、塩化メチレンに代えて、THF を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例 1 と同様であった。

【0259】実施例 28 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 9 に示した。その結果、後述する「R167」の単独硬化物（参考例 8）と比較して、強度、弾性率、破断伸度、破断エネルギーが向上していることが分かる。

【0260】〔参考例 8〕実施例 28 において、熱可塑性樹脂を使用しなかったこと、溶剤を使用しなかったこと、ガラス板のカバーを装着しなかったこと、及び、照射温度を 25℃としたこと、以外は、実施例 28 と同様にして、フィルム状の「R167」の単独硬化物（膜厚

＝約 150μm）を得た。参考例 8 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 9 に示した。

【0261】〔実施例 29〕活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「R167」8g、光重合開始剤として、「イルガキュア 184」0.16g 及び熱可塑性樹脂として、「N200」（ハーキュレス社製のエチルセルロース）2g を塩化メチレン／アセトン（3／7）混合溶媒 80g に溶解させて均質混合溶液（29）を得た。

【0262】実施例 1 において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（29）を使用し、かつ、紫外線照射温度を 30℃とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、白濁していた。

【0263】このフィルムについて、TEM 観察を行ったところ、径の大きさが 0.4～0.8μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、塩化メチレンに代えて、塩化メチレン／アセトン（3／7）混合溶媒を用いて行った溶剤抽出試験の結果も実施例 1 と同様であった。

【0264】実施例 29 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 2 に示した。その結果、実施例 29 で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「R167」の単独硬化物（参考例 8）と比較して、引張破壊試験の全ての項目が大きく向上していることが分かる。

【0265】

【表 9】

	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	破断エネルギー (mJ/m ²)
実施例 28	29.5	0.6	21.0	48
実施例 29	18.7	0.3	25.6	32
参考例 8	7.6	0.07	15.1	6

【0266】[実施例30] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「ULB-20GE」（岡本製油株式会社製のエイコサジエンジグリシジルエステルのジアクリレート）8g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.16g及び熱可塑性樹脂として、「PVF」2gを塩化メチレン50gに溶解させて均質混合溶液（30）を得た。

【0267】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（30）を使用し、かつ、紫外線照射温度を90℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【0268】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.2～0.5μmの網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0269】実施例30で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表10に示した。その結果、後述する「ULB-20GE」の単独硬化物（参考例9）と比較して、強度、弾性率、破断伸度、破断エネルギーが向上していることが分かる。

【0270】[参考例9] 実施例30において、熱可塑性樹脂を使用しなかったこと、溶剤を使用しなかったこと、ガラス板のカバーを装着しなかったこと、及び、照射温度を25℃としたこと、以外は、実施例30と同様にして、フィルム状の「ULB-20GE」の単独硬化

物（膜厚＝約150μm）を得た。参考例9で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表10に示した。

【0271】[実施例31] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「ULB-20GE」8g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.16g及び熱可塑性樹脂として、ポリ酢酸ビニル（サイエンティフィック・ポリマー株式会社製）2gを塩化メチレン50gに溶解させて均質混合溶液（31）を得た。

【0272】実施例1において、均質混合溶液（1）に代えて、均質混合溶液（31）を使用し、かつ、紫外線照射温度を30℃とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、白濁していた。

【0273】このフィルムについて、TEM観察を行ったところ、径の大きさが0.3～0.5μmの網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例1と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例1と同様であった。

【0274】実施例31で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表10に示した。その結果、実施例31で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「ULB-20GE」の単独硬化物（参考例9）と比較して、引張破壊試験の全ての項目が大きく向上していることが分かる。

【0275】

【表10】

	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	破断エネルギー (mJ/m ²)
実施例 30	17.2	0.3	21.3	25
実施例 31	14.3	0.2	20.7	20
参考例 9	3.6	0.05	10.5	1

【0276】[実施例32] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「IPS-22GA」（岡本製油株式会社製の長鎖アルキルジグリシジルエステルのジアクリ

レート）8g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.16g及び熱可塑性樹脂として、ポリ塩化ビニル（和光純薬工業株式会社製）2gをTHF60gに

溶解させて均質混合溶液 (32) を得た。

【 0277 】実施例 1 において、均質混合溶液 (1) に代えて、均質混合溶液 (32) を使用し、かつ、紫外線照射温度を 90℃ とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、薄く白濁していた。

【 0278 】このフィルムについて、TEM 観察を行ったところ、径の大きさが 0.2~0.5 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例 1 において、塩化メチレンに代えて、THF を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した溶剤抽出試験の結果も実施例 1 と同様であった。

【 0279 】実施例 32 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 11 に示した。その結果、後述する「IPS-22GA」の単独硬化物 (参考例 10) と比較して、強度、弾性率、破断伸度、破断エネルギーが向上していることが分かる。

【 0280 】[参考例 10] 実施例 32 において、熱可塑性樹脂を使用しなかったこと、溶剤を使用しなかったこと、ガラス板のカバーを装着しなかったこと、及び、照射温度を 25℃ としたこと、以外は、実施例 32 と同様にして、フィルム状の「IPS-22GA」の単独硬化物 (膜厚=約 150 μm) を得た。参考例 10 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 11 に示した。

【 0281 】[実施例 33] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「IPS-22GA」8g、光重合開始剤として、「イルガキュア 184」0.16g 及び熱可塑性樹脂として、ポリ酢酸ビニル (サイエントフィック・ポリマー株式会社製) 2g を塩化メチレン 50g に溶解させて均質混合溶液 (33) を得た。

【 0282 】実施例 1 において、均質混合溶液 (1) に代えて、均質混合溶液 (33) を使用し、かつ、紫外線照射温度を 30℃ とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、白濁してい

た。

【 0283 】このフィルムについて、TEM 観察を行ったところ、径の大きさが 0.3~0.5 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例 1 と同様に行った溶剤抽出試験の結果も実施例 1 と同様であった。

【 0284 】実施例 33 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 11 に示した。その結果、実施例 33 で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「IPS-22GA」の単独硬化物 (参考例 10) と比較して、引張破壊試験の全ての項目が大きく向上していることが分かる。

【 0285 】[実施例 34] 活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「IPS-22GA」8g、光重合開始剤として、「イルガキュア 184」0.16g 及び熱可塑性樹脂として、「スーパークロン HE-505」(日本製紙株式会社製の塩素化ポリエチレン) 2g を塩化メチレン 50g に溶解させて均質混合溶液 (33) を得た。

【 0286 】実施例 1 において、均質混合溶液 (1) に代えて、均質混合溶液 (33) を使用し、かつ、紫外線照射温度を 30℃ とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを作製した。未硬化の賦形物は、室温以上で無色透明であったが、硬化後のフィルムは、白濁していた。

【 0287 】このフィルムについて、TEM 観察を行ったところ、径の大きさが 0.3~0.5 μm の網目状の相分離構造を観察することができた。また、実施例 1 と同様に行った溶剤抽出試験の結果も実施例 1 と同様であった。

【 0288 】実施例 33 で得たフィルム状硬化物の強度、破断伸度、弾性率、破断エネルギーの測定結果を表 11 に示した。その結果、実施例 33 で得た樹脂複合体からなるフィルム状硬化物は、「IPS-22GA」の単独硬化物 (参考例 10) と比較して、引張破壊試験の全ての項目が大きく向上していることが分かる。

【 0289 】

【表 11】

	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	破断エネルギー (mJ/m ²)
実施例 32	10.4	1.0	22.5	14
実施例 33	7.7	0.3	30.2	15
実施例 34	6.5	0.3	27.8	13
参考例 10	2.2	0.02	10.8	1

【 0290 】

【発明の効果】本発明の樹脂複合体は、活性エネルギー

線架橋重合性化合物からなる重合体と比較して、力学特性が改良されたものであり、しかも、光学的に透明なものも製造可能である。また、本発明の樹脂複合体は、1つのガラス転移温度を示す樹脂複合体と比較して、力学

的特性に優れている。また、本発明の樹脂複合体の製造方法は、製造安定性が高く、特性の制御が容易で、製品の品質変動が少ない上に、生産性が高い、という利点を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームド (参考)
C O S L 55/00		C O S L 55/00	
101/00		101/00	

F ターム (参考) 4J002 AB01X AC02X BC02X BD03X
 BE06X BF02X BQ00W CF00X
 CH08X CK02X GH00 GJ02
 4J011 PA53 PA54 PA65 PA66 PA67
 PA68 PA88 PA90 PA95 PB40
 PC02 PC08 QA03 QA04 QA06
 QA07 QA32 QA33 QA34 QA35
 QA38 QA39 QA43 QA45 QA46
 QB05 QB16 QB19 QB20 QB22
 SA02 SA07 SA12 SA14 SA16
 SA19 SA22 SA32 SA34 SA54
 SA58 SA64 TA07 UA01 UA02
 UA03 UA04 UA06 VA08 VA09
 WA02
 4J027 AA04 AC01 AC03 AC04 AC06
 AE01 AE02 AE03 AE04 AE05
 BA07 BA08 BA13 CA02 CA04
 CA05 CA06 CA08 CA10 CC04
 CC05 CC06 CC07 CC08 CD06
 CD08